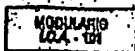


BEST AVAILABLE COPY

PCT/EP 03 / 08350

Mod. C.E. - 1-4-7



REC'D 15 AUG 2003

WTO

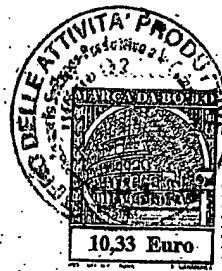
*Ministero delle Attività Produttive*  
*Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività*  
*Ufficio Italiano Brevetti e Marchi*  
*Ufficio G2*

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*

N. MI2002 A 001737

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali,  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

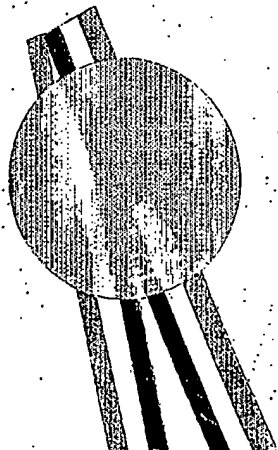


Roma, il

**27 MAG 2003**

**IL DIRIGENTE**

**Ing. DI CARLO**

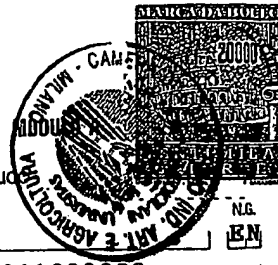


3484PTIT

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE**  
 Residenza **TRIESTE** codice **211830328**  
 2) Denominazione \_\_\_\_\_  
 Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **Dr. Diego Pallini ed altri** cod. fiscale \_\_\_\_\_  
 denominazione studio di appartenenza **Notarbartolo & Gervasi S.p.A.**  
 via **C.so di Porta Vittoria** n. **9** città **Milano** cap **20123** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

**Processo di purificazione di nanotubi di carbonio**

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

1) **PRATO Maurizio** 3) \_\_\_\_\_  
 2) **GEORGAKILAS Vasilos** 4) \_\_\_\_\_

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) **nessuna** \_\_\_\_\_  
 2) \_\_\_\_\_

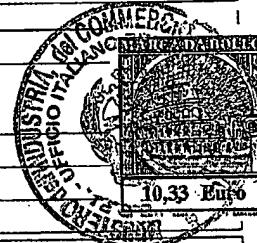
SCIoglimento RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

**nessuna**



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ **PROV** n. pag. **15** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....  
 Doc. 2) ☒ **PROV** n. tav. **02** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....  
 Doc. 3) ☐ **RIS** lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....  
 Doc. 4) ☐ **RIS** designazione inventore .....  
 Doc. 5) ☐ **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano .....  
 Doc. 6) ☐ **RIS** autorizzazione o atto di cessione .....  
 Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

SCIoglimento RISERVE

Data \_\_\_\_\_ N° Protocollo \_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale Euro

**CENTOOTTANTOTTO/51.-**

COMPILATO IL **01/08/2002**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

**Dr. Diego Pallini**

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO** **MILANO**

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA **MI2002A**

Reg. A.

L'anno **DUEMILADUE**

, del mese di **AGOSTO**

Il(i) richiedente(i) sopra indicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto, con allegati, in data \_\_\_\_\_

**09** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopralportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

**Martello Raviariba**

limbo  
dell'UFFICIO

L'UFFICIALE ROGANTE

**M. CORTONESI**

3484PTIT

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 001737

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/08/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

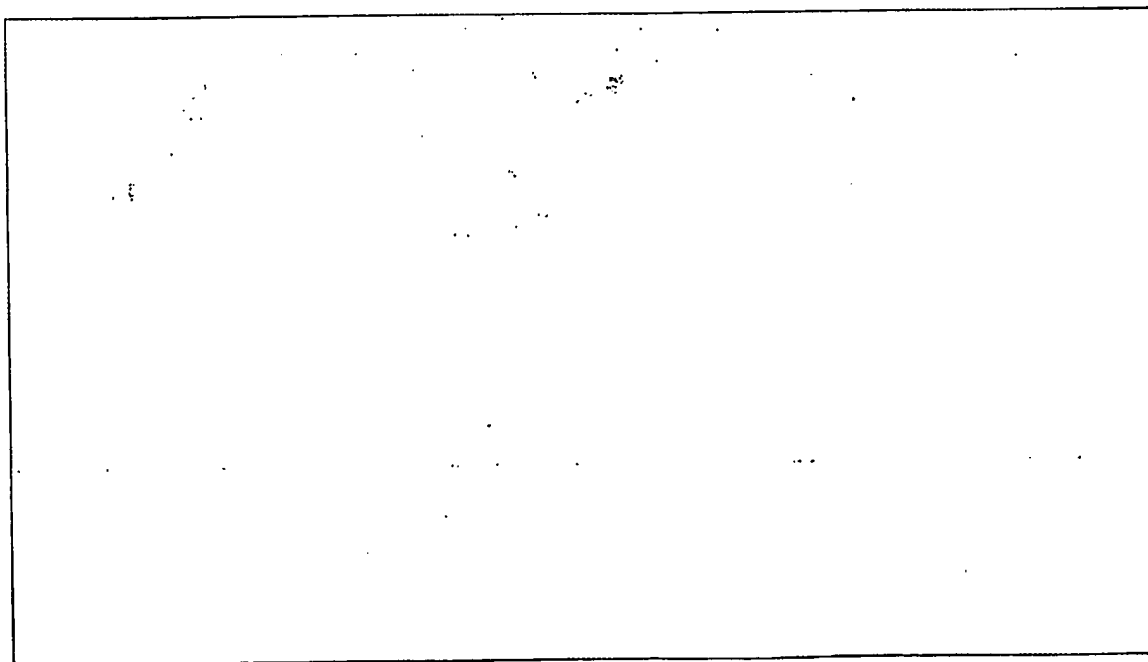
Processo di purificazione di nanotubi di carbonio

L. RIASSUNTO

Nella presente invenzione si descrive un nuovo metodo per la purificazione di nanotubi di carbonio da contaminanti derivanti dalla produzione industriale, costituiti da materiale amorfo o cristallino carbonioso e metalli usati per la catalisi. Il metodo prevede la loro funzionalizzazione organica con l'ottenimento di nanotubi derivatizzati, la precipitazione dei nanotubi funzionalizzati e la successiva rigenerazione di nanotubi non funzionalizzati per trattamento termico.



M. DISEGNO



3484PTIT

Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

Processo di purificazione di nanotubi di carbonio

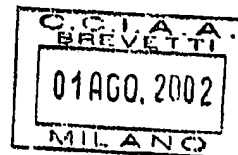
a nome di: Università degli Studi di Trieste

MI 2002A 001737

con sede in: Trieste

inventori designati: PRATO Maurizio, GEORGAKILAS Vasilios

\*\*\*\*\*



#### CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione è relativa ad un nuovo metodo per la purificazione di nanotubi di carbonio mediante funzionalizzazione organica, precipitazione e trattamento termico ed i nanotubi funzionalizzati.

#### STATO DELLA TECNICA

I nanotubi (NT) di carbonio sono materiali carboniosi che vengono attualmente prodotti a partire dalla grafite mediante alcuni procedimenti generalmente conosciuti come scarica d'arco voltaico, HIPCO (High-Pressure CO), laser-desorption, laser-ablation, plasma (PVD) o chemical vapor deposition (CVD). A seguito di questi trattamenti il materiale di partenza assume una struttura altamente ordinata costituita da una parete (single-walled nanotubes SWNT) o più pareti (multiple-walled nanotubes MWNT) di forma miniaturizzata cilindrica di diverso diametro e lunghezza a seconda del tipo di trattamento, in cui gli atomi di carbonio tra di loro combinati formano un "pattern" prevalentemente esagonale ad alveare. Questa particolare conformazione dà a questi materiali inaspettate ed interessanti caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche che li rendono materiali di grande importanza sotto il profilo applicativo. I

A handwritten signature in black ink, located at the bottom right of the page.

nanotubi di carbonio hanno infatti una alta resistenza alla tensione che determina proprietà elettroniche, ottiche e meccaniche importanti per l'uso di questi materiali in molti campi di applicazione come conduttori metallici o semiconduttori, isolanti o materiali ad alta resistenza meccanica. Possono quindi essere impiegati in apparecchiature elettroniche ed opto-elettroniche (microcircuiti elettrici ed elettronici, diodi, transistors, sensori, field emission display, vacuum fluorescent display o fonti di luce bianca), materiali compositi anche polimerici ad alta resistenza elettrica, termica e meccanica. Con tutti i procedimenti generalmente impiegati per la produzione risulta però un prodotto grezzo che presenta numerose impurità, diverse a seconda del metodo utilizzato, che includono particelle inerti di carbone, carbone amorfo, fullereni, metalli di catalisi. Tali contaminanti costituiscono un notevole limite sia nel loro studio sia nei loro molteplici impieghi. Per la loro purificazione si sono seguiti diversi approcci che essenzialmente si basano su: processi di ossidazione con acidi o miscele di acidi (acido nitrico e/o solforico, e/o idroclorico), sia in soluzione che gassosi, filtrazione, separazione per centrifugazione o cromatografia. Qualsiasi sia l'approccio adottato per la purificazione, il primo problema da superare è il problema della loro insolubilità. Per questo aspetto il materiale di partenza viene sottoposto in molti casi prima della purificazione vera e propria a processi drastici di dispersione in solventi o in acqua, come ad esempio polverizzazioni, sonicazioni o ultrasonicazioni in presenza o meno di surfattanti. In ogni caso comunque si tratta di processi di purificazione che prevedono diverse



fasi, anche ad alte temperature, in cui il o i trattamenti ossidativi con acidi risultano essere essenziali ed i preferiti sia per l'eliminazione dei contaminanti metallici che carboniosi. Così anche i nanotubi vengono però intaccati, portandone alla distruzione una parte e introducendovi numerosi difetti strutturali con importanti riflessi sulle loro caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche.

Chiang I.W. et al. (J. Phys. Chem. B 2001, 105, 8297-8301) descrive un metodo di purificazione di SWNT attraverso un processo di ossidazione ad alte temperature, ottenendo una resa di circa il 30% ed un alto grado di purezza. Ciononostante questo metodo di purificazione, oltre a portare a basse rese, presenta lo svantaggio di ossidare anche i NT, con conseguente modificazione della loro struttura molecolare.

Non esistendo quindi attualmente la possibilità di purificare con buone rese quantitative e di purezza i nanotubi a livello industriale in modo conservativo, essi vengono comunemente commercializzati così come vengono prodotti.

In considerazione del fatto che comunque vengano prodotti i nanotubi sono materiali estremamente costosi e che per alcuni impieghi industriali sono preferiti nanotubi non accorciati e senza difetti strutturali, lo scopo della presente invenzione è di mettere a punto un metodo di purificazione applicabile industrialmente a partire da materiale grezzo e che abbia una buona resa sia sotto il profilo quantitativo che qualitativo che non intacchi la struttura dei nanotubi.

#### SOMMARIO

È stato ora trovato, e rappresenta l'oggetto della presente invenzione, un



nuovo processo di purificazione di nanotubi di produzione industriale (pristine nanotubes p-NT), sia SWNT che MWNT, non distruttivo caratterizzato almeno dai seguenti passaggi:

- solubilizzazione dei nanotubi (p-NT) mediante funzionalizzazione organica degli stessi in cui la reazione di funzionalizzazione è ottenuta sui nanotubi tramite reazione 1,3-dipolare di ilidi azometiniche e separazione da contaminanti metallici,
- purificazione da contaminanti carboniosi di nanotubi funzionalizzati (f-NT) ottenuti allo step precedente per precipitazione con solventi da soluzioni organiche degli stessi,
- trattamento termico di nanotubi funzionalizzati ottenuti allo step precedente per rigenerare i nanotubi di carbonio di partenza non funzionalizzati esenti da contaminanti metallici e carboniosi.

Sono ulteriore oggetto dell'invenzione i nanotubi funzionalizzati ottenuti con la reazione 1,3-dipolare di ilidi azometiniche di funzionalizzazione di cui al primo step.

#### DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

La solubilizzazione di nanotubi, sia SWNT che MWNT, per mezzo della funzionalizzazione è stata descritta dagli Inventori a partire da materiali preparati secondo le procedure convenzionali (Georgakilas G. et. Al. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 760-761).

Per adempiere allo scopo della presente invenzione, il processo di purificazione oggetto della presente invenzione trovato è caratterizzato dalle seguenti fasi:

- solubilizzazione mediante funzionalizzazione organica di nanotubi



come prodotti industrialmente (pristine nanotubes p-NT) tramite reazione 1,3-dipolare di ilidi azometiniche e separazione da contaminanti metallici,

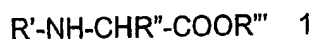
- purificazione di nanotubi funzionalizzati (f-NT) per precipitazione con solventi da soluzioni organiche di nanotubi funzionalizzati,
- trattamento termico di nanotubi funzionalizzati (f-NT) per rigenerare i nanotubi di partenza non funzionalizzati.

Nella messa a punto del processo di purificazione descritto si è trovato sorprendentemente che la reazione di funzionalizzazione dei nanotubi si può ottenere anche quando il materiale di partenza è un materiale grezzo contenente i contaminanti metallici derivanti dalla produzione industriale e che ognuna delle fasi previste contribuisce alla purificazione del prodotto grezzo di partenza, ma che solo dalla combinazione di esse si ottiene un prodotto finale di elevata purezza.

In dettaglio il metodo di purificazione messo a punto è come di seguito descritto.

I nanotubi (p-NT) di partenza, rappresentati da materiale grezzo prodotti secondo uno qualsiasi dei processi già menzionati, vengono funzionalizzati attraverso una reazione 1,3-dipolare che coinvolge i nanotubi e i seguenti componenti:

- a) composti di formula generale 1



dove R', R'' e R''' uguali o diversi tra di loro e possono essere:

H o gruppi alchilici di formula  $C_nH_{2n+1}$  con n compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo aromatico o limitatamente a R', R''' un gruppo etero di



formula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  con  $n$  compreso fra 1 e 20 e

b) composti di formula generale 2



dove  $\text{R}^{\text{m}}$  potrà essere H o un gruppo alchilico di formula  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  con  $n$  compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo etero di formula  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  con  $n$  compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo aromatico.

La reazione di funzionalizzazione è condotta in un solvente dipolare aprotico scelto nel gruppo costituito da dimetilformamide (DMF), dimetilsolfossido, solfolano, ortodichlorobenzene.

A scopi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione, di seguito viene descritto un tipico processo per la funzionalizzazione di nanotubi commerciali.

#### Esempio 1: reazione di funzionalizzazione organica

100 mg di nanotubi di tipo SWNT di carbonio sono sospesi in 300 ml di dimetilformammide (DMF). La miscela è riscaldata a 140 °C e una soluzione di N-ottiliglicina etil estere in DMF (500 mg in 10 ml) è aggiunta in porzioni di 2 ml ogni 24 ore con 500 mg di paraformaldeide ogni volta. Infine, dopo 50 ore, 500 mg di N-ottiliglicina etil estere e 2,5 g di aldeide vengono aggiunti alla sospensione iniziale. La miscela viene riscaldata per altre 72 ore.

La fase organica viene separata tramite una filtrazione su carta sottovuoto e la soluzione viene trasferita in un evaporatore rotante dove la DMF viene rimossa quantitativamente. Il rimanente residuo oleoso marrone è diluito in 200 ml di diclorometano e lavato con acqua (5x200 ml). La fase organica viene anidrificata su  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e dopo essere stata



filtrata (per rimuovere  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) la soluzione viene concentrata sottovuoto. Il residuo viene sciolto in 2 ml di diclorometano e successivamente vengono aggiunti 10 ml di metanolo alla miscela. La parte solida che affiora dopo aver aggiunto il metanolo viene separata tramite centrifuga o filtraggio e lavata ripetutamente con metanolo, finché la fase alcolica non si colora più.

I prodotti risultanti da questa reazione (nanotubi funzionalizzati f-NT) presentano un'elevata solubilità nei solventi organici, in cui le particelle metalliche presenti rimangono insolubili e vengono quindi eliminate con mezzi meccanici convenzionali come ad esempio filtrazione sotto vuoto, centrifugazione, ecc. La fase organica contenente i f-NT viene concentrata per l'eliminazione del solvente di reazione ed il residuo viene sciolto in solventi polari o apolari scelti nel gruppo costituito da diclorometano, cloroformio, toluene, lavato più volte con acqua. La fase organica viene quindi anidrificata e concentrata dopo allontanamento dell'agente anidrificante.

I nanotubi funzionalizzati (f-NT) nuovamente solubilizzati in solventi polari o apolari scelti nel gruppo costituito da diclorometano, cloroformio, toluene vengono quindi precipitati con uno o più trattamenti con solventi polari o apolari scelti nel gruppo costituito da dietilere, etere di petrolio, alcani, alcoli, separati con mezzi meccanici (ad esempio centrifugazione o filtrazione) e lavati una o più volte con lo stesso solvente impiegato per la precipitazione.

I nanotubi (f-NT) precipitati ottenuti vengono nuovamente sciolti con solventi organici scelti nel gruppo costituito da cloroformio e cloruro di

metilene. La successiva fase di precipitazione, come già descritto in precedenza, viene eseguita con solventi organici polari o apolari scelti nel gruppo costituito da dietilere, etere di petrolio, alcani, alcoli, separati con mezzi meccanici (ad esempio centrifugazione o filtrazione). In questa fase vengono eliminati i contaminanti costituiti da materiali carboniosi amorfi che rimangono in soluzione e quindi le precipitazioni con i solventi possono essere una o ripetute a seconda del grado di purezza che si intende ottenere. La fase di precipitazione può essere ripetuta più volte sui nanotubi rimasti in soluzione sino a quando non si ottiene alcun precipitato.

I f-NT derivanti dalla fase di precipitazione e purificati vengono quindi defunzionalizzati per riscaldamento a secco in ambiente di aria, o di gas inerti, come azoto o argon, oppure preferibilmente sotto vuoto, a temperature comprese tra 250° e 350° C per tempi compresi tra 1 minuto e un'ora. I nanotubi di partenza, ma esenti dai contaminanti della produzione industriale, sono quindi ottenuti dopo il trattamento termico con mezzi meccanici scelti tra centrifugazione e filtrazione di sospensioni degli stessi in solventi organici polari o apolari scelti nel gruppo costituito da diclorometano, cloroformio, toluene ottenute per sonicazione.

A scopi illustrativi ma non limitativi della presente invenzione, di seguito viene descritto un tipico processo di purificazione eseguito su nanotubi di provenienza commerciale e non purificati.

#### Esempio 2: purificazione di nanotubi funzionalizzati

80 mg di nanotubi funzionalizzati secondo l'esempio 1 e ottenuti utilizzando N-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)-glicina con



A handwritten signature or set of initials, possibly 'NG', written in dark ink.

paraformaldeide vengono sciolti in 300 ml di  $\text{CHCl}_3$ . In questo modo si ottiene una soluzione marrone trasparente. Viene aggiunto del dietilere a gocce nella soluzione agitando, a temperatura ambiente. L'addizione continua finché appare un precipitato. La soluzione viene filtrata, segue una nuova addizione di dietilere. Il precipitato viene recuperato dal filtro di carta sciogliendolo in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Dopo l'evaporazione di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  segue il lavaggio con dietilere, la centrifuga e asciugatura sotto vuoto del materiale solido. Questa procedura viene ripetuta tre volte; si ottengono tre precipitati (P1, P2 e P3). Inoltre, dopo l'evaporazione del cloroformio, si ottiene allo stato solido anche il materiale che non era ancora precipitato (S).

I precipitati P1, P2 and P3 appaiono rispettivamente dopo l'addizione di 480, 300 e 300 ml dietilere, ognuno di questi precipitati è pari a circa 10 mg; S è pari a 50 mg con una resa totale del 100% .

La purezza di ognuna di queste frazioni viene determinata attraverso un'analisi TEM.

#### Esempio 3: defunzionalizzazione e rigenerazione dei nanotubi.

2 mg di nanotubi funzionalizzati vengono messi in una capsula di metallo (alluminio) e riscaldati a 300 °C sotto flusso d'azoto per 30 minuti. La capsula viene trasferita in una beuta che contiene 20 ml di diclorometano, dove il contenuto della capsula viene liberato in sospensione nella fase organica tramite 10-20 sec di sonicazione in un normale bagnetto a ultrasuoni. Il prodotto solido viene separato tramite centrifuga o filtraggio, lavato con 10 ml di cloroformio e asciugato sottovuoto per 2 ore. Alla fine di questo passaggio si sono ottenuti 1.4

mg di nanotubi purificati con una resa del 100%.

I risultati ottenuti con il processo descritto sono riportati di seguito.

In fig.1 sono riportati i nanotubi prima della funzionalizzazione (p-SWNT) e precipitazione contenenti elevate quantità di particelle metalliche e materiali carboniosi e quelli ottenuti dopo funzionalizzazione (f-SWNT) senza tracce di particelle metalliche e senza materiali carboniosi (fig. 2).

In fig. 3 a destra è riportata la fotografia TEM ottenuta sui nanotubi dopo precipitazione con solventi e trattamento termico.

Inoltre va rilevato che i nanotubi di partenza (p-SWNT) e quelli ottenuti alla fine del processo di purificazione dopo trattamento termico (r-SWNT) sono stati sottoposti ad analisi UV-Vis-NIR e IR-Raman. I risultati mostrano che i due tipi di nanotubi hanno lo stesso comportamento elettronico, confermando che il processo di purificazione non ha determinato alcun danneggiamento strutturale ai nanotubi così purificati.

Sostanzialmente, adottando il processo di purificazione descritto, si ottengono gli stessi risultati a partire da p-SWNT che di tipo p-MWNT.

Senza uscire dall'ambito dell'invenzione è possibile per un tecnico apportare al processo descritto ed oggetto della presente invenzione tutte le modifiche ed i perfezionamenti suggeriti dalla normale esperienza ed evoluzione della tecnica.

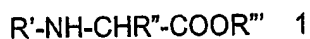
## RIVENDICAZIONI

1. processo di purificazione di nanotubi caratterizzato dal fatto che comprende almeno i seguenti passaggi:

- solubilizzazione dei nanotubi (p-NT) mediante funzionalizzazione organica degli stessi in cui la reazione di funzionalizzazione è ottenuta sui nanotubi con reazione 1,3-dipolare di ilidi azometiniche e separazione da contaminanti metallici,
- purificazione da contaminanti carboniosi dei nanotubi funzionalizzati (f-NT) ottenuti allo step precedente per precipitazione con solventi da soluzioni organiche degli stessi,
- trattamento termico di nanotubi funzionalizzati ottenuti allo step precedente per rigenerare i nanotubi di carbonio di partenza non funzionalizzati ed esenti da tracce di contaminanti metallici e carboniosi.

2. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 1 in cui la funzionalizzazione dei nanotubi è ottenuta per reazione 1,3-dipolare con:

a) composti di formula generale 1



dove R', R'' e R''' uguali o diversi tra di loro possono essere H o gruppi alchilici di formula  $C_nH_{2n+1}$  con n compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo aromatico o limitatamente a R', R''' un gruppo eterico di formula  $(CH_2CH_2O)_n$  con n compreso fra 1 e 20 e

b) composti di formula generale 2



dove R'''' potrà essere H o un gruppo alchilico di formula  $C_nH_{2n+1}$  con n

compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo etero di formula  $(CH_2CH_2O)_n$  con n compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo aromatico in un solvente dipolare aprotico scelto nel gruppo costituito da dimetilformamide (DMF), dimetilsolfossido, solfolano, ortodichlorobenzene.

3. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 1 in cui la separazione dai contaminanti metallici è ottenuta con mezzi meccanici scelti tra filtrazione e centrifugazione della soluzione organica derivante dalla reazione di funzionalizzazione dei nanotubi grezzi.

4. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 1 in cui la purificazione dai contaminanti carboniosi è ottenuta a partire da una soluzione organica contenente i nanotubi funzionalizzati in solventi polari o apolari, scelti nel gruppo costituito da cloruro di metilene e cloroformio, per precipitazione con uno o più trattamenti con solventi polari o apolari scelti nel gruppo costituito da dietilere, etere di petrolio, alcani, alcoli e separazione con mezzi meccanici scelti tra centrifugazione o filtrazione.

5. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 1 in cui i nanotubi di partenza vengono ottenuti per riscaldamento a secco dei nanotubi funzionalizzati in ambiente di aria o di gas inerti a temperature comprese tra 250° e 350° C per tempi compresi tra 1 minuto e un'ora.

6. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 5 in cui il trattamento termico viene eseguito sotto vuoto.

7. processo di purificazione di nanotubi di rivendicazione 5 in cui i nanotubi di partenza de-funzionalizzati per trattamento termico sono separati con mezzi meccanici scelti tra centrifugazione e filtrazione di sospensioni degli stessi in solventi organici polari o apolari scelti nel

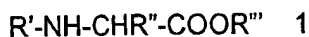


*Handwritten signature or mark.*

gruppo costituito da diclorometano, cloroformio, toluene ottenute per sonicazione.

8. Nanotubi funzionalizzati ottenuti per reazione di 1,3-dipolare con i nanotubi e:

a) composti di formula generale 1



dove R', R'' e R''' uguali o diversi tra di loro possono essere H o gruppi alchilici di formula  $C_nH_{2n+1}$  con n compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo aromatico o limitatamente a R', R''' un gruppo etereo di formula  $(CH_2CH_2O)_n$  con n compreso fra 1 e 20 e

b) composti di formula generale 2



dove R'''' potrà essere H o un gruppo alchilico di formula  $C_nH_{2n+1}$  con n compreso fra 1 e 20, oppure un gruppo etereo di formula  $(CH_2CH_2O)_n$  eccetto per i composti in cui: R', R'', R''' e R'''' sono uguali tra di loro ed uguali ad H; R' è uguale ad un gruppo etereo di formula  $-(CH_2CH_2O)_3-$  CH<sub>3</sub> e R'', R''' e R'''' sono uguali tra di loro ed uguali ad H; R' è uguale ad un gruppo alchilico di formula  $-CH_2(CH_2)_6CH_3$  e R'', R''' e R'''' sono uguali tra di loro ed uguali ad H; R' è uguale ad un gruppo etereo di formula  $-(CH_2CH_2O)_3-CH_3$ , R'', R''' sono uguali tra di loro ed uguali ad H e R'''' è uguale a  $-fenile-OCH_3$ ; R' è uguale ad un gruppo etereo di formula  $-(CH_2CH_2O)_3-CH_3$ , R'', R''' sono uguali tra di loro ed uguali ad H e R'''' è uguale a un gruppo di pirene.

8. Nanotubi funzionalizzati ottenuti con reazione 1,3-dipolare di rivendicazione 8 in cui detta reazione è condotta in un solvente



3484PTIT

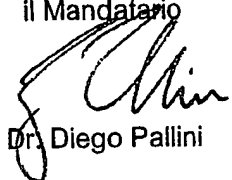
Notarbartolo & Gervasi S.p.A.

dipolare aprotico scelto nel gruppo costituito da dimetilformamide (DMF), dimetilsolfossido, solfolano, ortodichlorobenzene.

Milano, li 1 agosto 2002

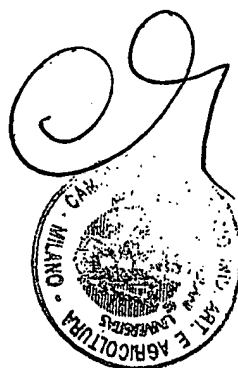
p. UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE

il Mandatario



Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



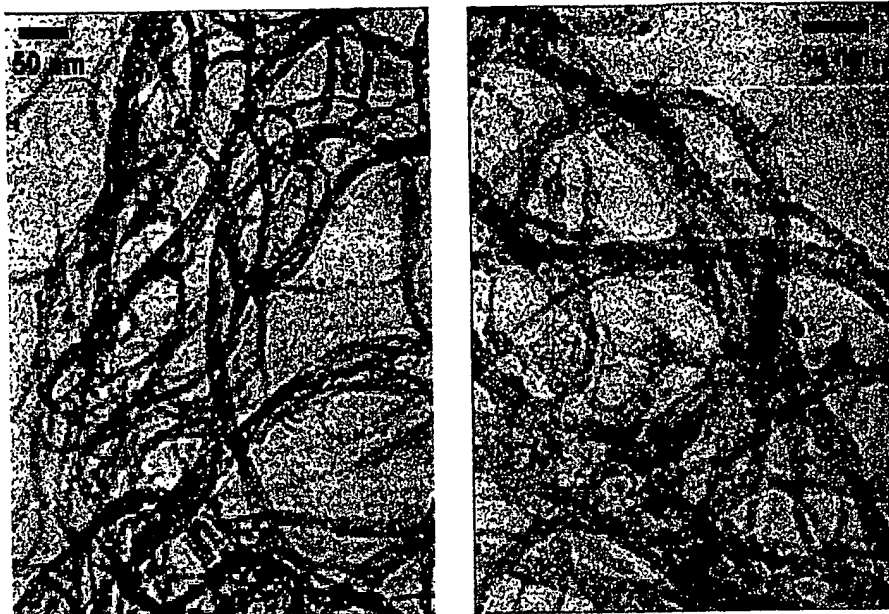


FIGURA 1

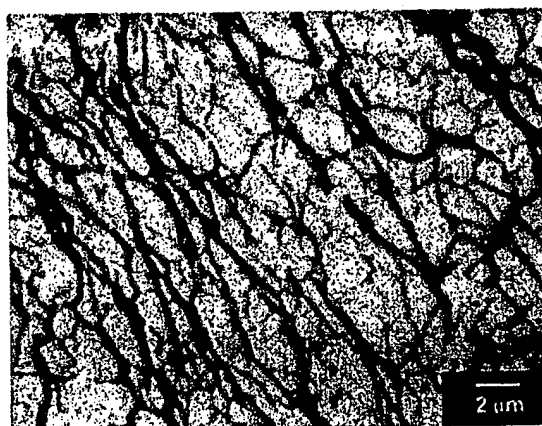
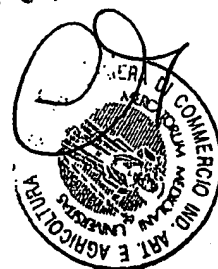
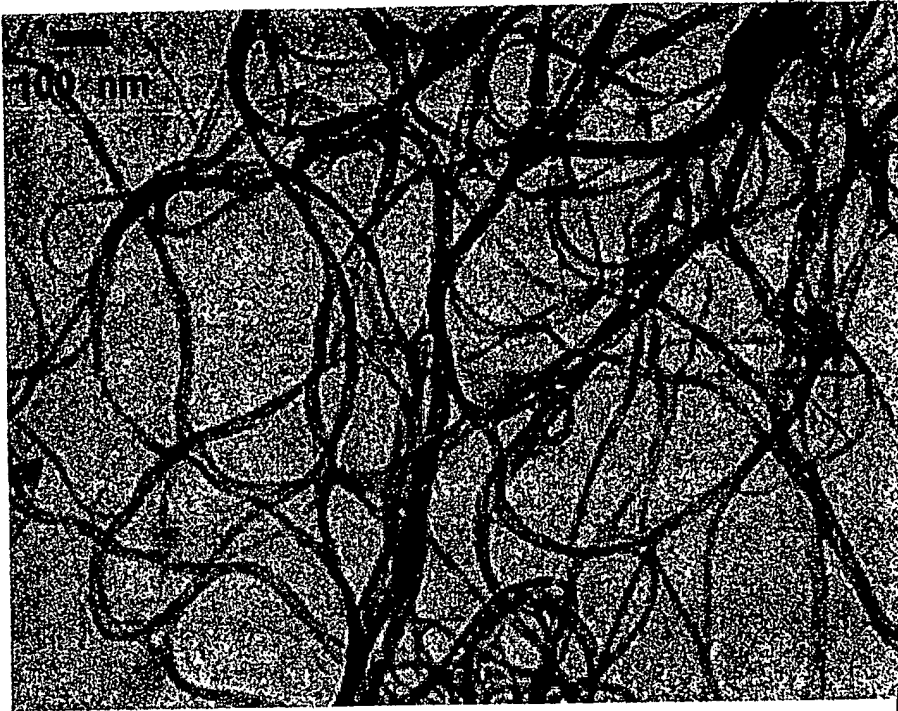


FIGURA 2

MI 2002A 001737



*Notarbartolo*



MI 2002A 00173Z

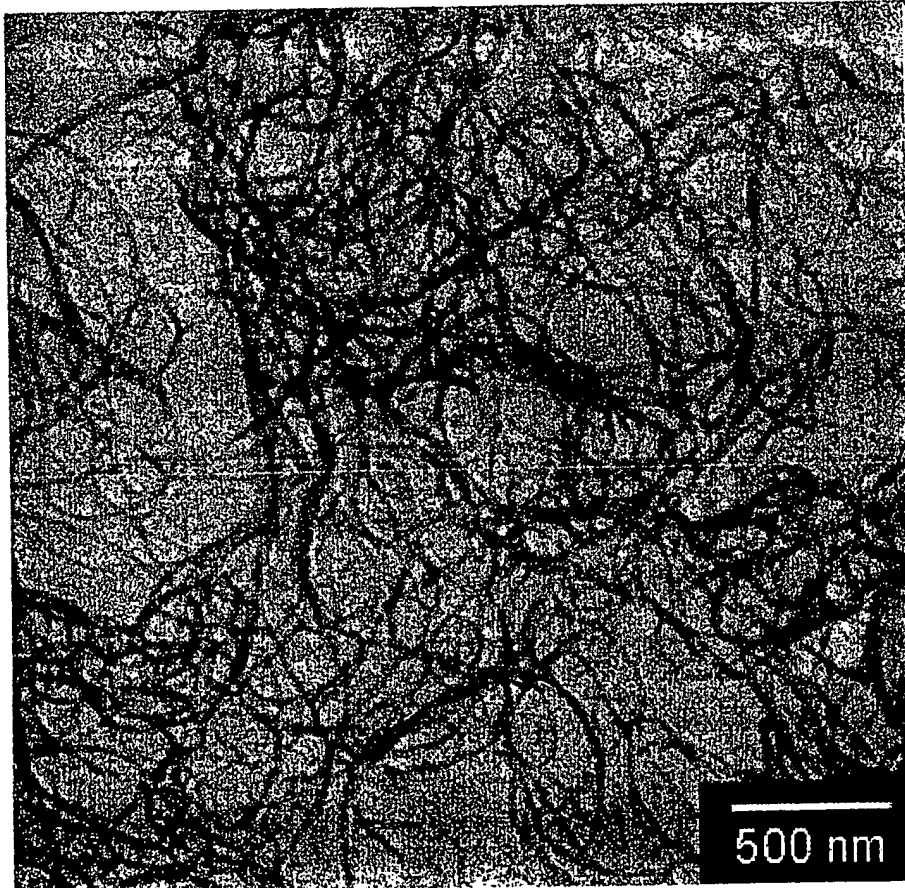


FIGURA 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**